

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 33666

(54) Procédé de valorisation de déchets de polymères organiques par combustion de basse température et appareils pour la mise en œuvre de ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). B 29 C 29/00; C 07 C 49/00.

(22) Date de dépôt 9 novembre 1976, à 10 h 50 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 2-6-1978.

(71) Déposant : Etablissement public dit : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE — ANVAR — résidant en France.

(72) Invention de : Michel Lucquin, Lucien Delfosse et Gérard Savineau.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention est relative à un procédé de valorisation de déchets de polymères organiques, et plus particulièrement de polymères organiques comportant des ramifications aliphatiques, et plus particulièrement encore de matières plastiques, ainsi
5 qu'aux appareils pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Les matières plastiques représentent environ 4 % des déchets municipaux, tant en Europe qu'aux Etats-Unis, et l'augmentation constante de la consommation de matières plastiques dans le monde, a pour conséquence l'augmentation de la proportion des déchets de
10 matières plastiques dans les déchets urbains ou industriels, posant ainsi un problème d'ampleur croissante dans le cadre de l'amélioration de l'environnement.

La destruction des déchets de matières plastiques, et notamment des polyoléfines, peut être réalisée par combustion à haute
15 température (de l'ordre de 1 000°C) et conduit en majeure partie à de l'eau et à du CO₂. Toutefois, il est apparu aux Inventeurs qu'en procédant à la combustion de ces matières plastiques, dans des conditions appropriées, l'on pourrait non seulement détruire des déchets gênants, mais aussi les valoriser en orientant la combustion réalisée dans des conditions spécifiques, vers l'obtention
20 de produits utiles.

C'est la raison pour laquelle ils ont soumis des macromolécules oléfiniques à des conditions de combustion de basse température qui se manifestent par l'existence de flammes froides, telles que celles décrites dans les Articles parus dans le Bulletin de la Société Chimique de France, 1974, n° 1-2,
25 pages 50-54 et 55-58 sous la signature de Melle C. BAILLET et MM. L. DELFOSSE et M. LUCQUIN, et sous le titre suivant : "Le mécanisme d'autoinflammation de basse température des polyoléfines aliphatiques" "I - Etude Morphologique" et "II - Etude Analytique" respectivement. Toutefois, une telle combustion
30 "froide" conduisait à la formation de mélanges de produits oxygénés variés - aldéhydes, cétones, alcools, esters, acides, etc... - dans lesquels aucun des produits formés n'était présent en quantité dominante ou en quantité industriellement intéressante. Cependant, les caractéristiques intéressantes du processus de combustion "froide", et notamment la faible consommation d'énergie
35 qu'il implique, ont déterminé les Inventeurs à le perfectionner pour permettre de réaliser la combustion "froide" de macromolécules comportant des ramifications aliphatiques, en l'orientant vers la formation prédominante de cétones comportant des ramifications aliphatiques, et notamment de méthylcétones, qui sont des composés utiles dans de nombreuses synthèses de la chimie organique.

La présente invention a pour objet un procédé de valorisation de déchets de polymères organiques par combustion de basse température, caractérisé en ce que des déchets de polymères organiques, et en particulier des déchets de polymères comportant des ramifications aliphatiques, sont soumis à un processus de combustion "froide" (dite "combustion de basse température") initiée à une température comprise entre 280 et 330°C, qui est maintenue tout au long dudit processus par auto-thermicité, lequel processus est mis en oeuvre dans un milieu oxydant constitué de préférence par de l'air suroxygéné, ledit milieu oxydant étant introduit dans le réacteur suivant un débit minimum compatible avec le processus de combustion "froide" et les produits issus de la combustion "froide" étant récupérés rapidement à leur sortie du réacteur.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, l'on utilise un milieu oxydant dans lequel la pression partielle de l'oxygène est comprise entre 200 et 260 Torr.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé objet de la présente invention, le milieu oxydant est introduit dans le réacteur suivant un débit minimum de 20 l/h/g de macromolécule traitée.

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux du procédé objet de l'invention, les produits résultant de la combustion "froide" sont récupérés par piégeage brutal dans un milieu réfrigérant dont la température est comprise entre la température ordinaire et - 120°C environ.

Selon une autre disposition de l'invention, l'aérosol résultant de la combustion "froide" est retenu par des moyens de filtration appropriés.

La présente invention a également pour objet des appareils pour la mise en oeuvre du procédé ci-dessus, lesquels appareils sont caractérisés en ce qu'ils comprennent un réacteur disposé dans un plan incliné par rapport à l'horizontale, associé à un dispositif de fusion du polymère à traiter, à un dispositif d'introduction en continu du milieu oxydant suroxygéné, à un dispositif de régulation de la température dans le réacteur et à des moyens de récupération des produits utiles résultant de la combustion "froide".

Selon un mode de réalisation de l'objet de l'invention,

un appareil conforme à l'invention comprend, en combinaison : un four, de forme générale sensiblement cylindrique et d'axe légèrement incliné - par exemple suivant un angle de l'ordre de 10° - par rapport à l'horizontale, dans lequel est monté coaxialement

5 un réacteur de forme sensiblement tubulaire ; des moyens de chauffage électrique du four alimentés par l'intermédiaire d'un dispositif de régulation de la température dans le réacteur ; des moyens d'introduction en continu du milieu oxydant suroxygéné dans le réacteur, à l'extrémité haute de ce dernier ; une nacelle ou

10 analogue destinée à recevoir la charge des déchets de polymères à traiter ; des moyens d'évacuation rapide des produits de la combustion "froide" ; un dispositif de piégeage, énergiquement refroidi, des produits utiles résultant de la combustion "froide", ainsi que des appareils de contrôle de l'alimentation du four en

15 électricité et de la température du réacteur.

Selon une disposition avantageuse de ce mode de réalisation, les moyens d'introduction du milieu oxydant suroxygéné sont associés à des moyens d'homogénéisation du mélange air-oxygène ou azote-oxygène.

20 Selon une modalité d'exécution de ce mode de réalisation, les moyens d'homogénéisation du milieu oxydant suroxygéné, sont constitués par la forme conique conférée à l'extrémité haute du réacteur.

Selon une autre disposition avantageuse de l'appareil conforme à l'invention, le moyens d'évacuation rapide des produits résultant de la combustion "froide" sont constitués par la forme conique conférée à l'extrémité basse du réacteur.

Selon un autre mode de réalisation de l'objet de l'invention, un appareil conforme à l'invention comprend, en combinaison:

30 un réacteur de forme générale sensiblement tubulaire, légèrement incliné - par exemple d'un angle de l'ordre de 10° - par rapport à l'horizontale ; des moyens d'introduction en continu des déchets de polymères à traiter, à l'état fondu, en provenance d'un réceptacle approprié relié à la partie haute du réacteur,

35 des moyens d'introduction en continu, à contre-courant du courant de déchets fondus, du milieu oxydant suroxygéné, préchauffé, situés à l'extrémité basse du réacteur ; un dispositif de régulation de la température dans le réacteur ; un dispositif de piégeage, énergiquement refroidi, des produits utiles résultant de la combustion "froide", associé à des moyens d'évacuation

40

desdits produits hors du réacteur, disposés à la base de l'extrémité haute dudit réacteur ; des moyens de récupération et éventuellement de recyclage - des déchets de polymères à l'état fondu éventuellement non réagis, et des appareils de contrôle
5 de la température dans le réacteur.

Le procédé conforme à la présente invention permet, dans les limites des conditions paramétriques qui le définissent, d'éliminer les risques de détonation qui pourraient résulter de la mise en oeuvre d'une température trop élevée ou d'un milieu
10 oxydant trop riche en oxygène, dont la pression partielle serait, par conséquent, trop élevée. De plus, seules les limites paramétriques objet du procédé conforme à la présente invention permettent d'obtenir des rendements industriellement satisfaisants, de l'ordre de 26 à 28 % , en produits utiles, et notamment en
15 méthylcétones.

Le procédé conforme à la présente invention ne requiert qu'un milieu oxydant légèrement suroxygéné, puisque les pressions partielles d'O₂ indiquées correspondent à des proportions d'oxygène dans le mélange air/oxygène comprises entre 26,9 et 33,3 % per-
20 mettant ainsi l'utilisation d'un milieu oxydant relativement peu coûteux.

Le procédé objet de l'invention présente en outre l'important avantage de ne nécessiter qu'une faible dépense d'énergie, ce qui accroît encore son intérêt sur le plan industriel : en effet, dans les conditions du procédé objet de la présente inven-
25 tion, la réaction est auto-thermique, sauf pour la phase d'initiation : aux pressions partielles d'O₂ indiquées, la réaction est pratiquement complète, il n'y a pas de dépôt goudronneux et très peu de carbone dans la nacelle ; d'autre part, les Inventeurs ayant établi que plus le débit d'introduction du mélange oxydant dans
30 le réacteur est élevé, plus la durée de l'auto-thermicité décroît, et plus la période d'induction de la flamme froide augmente, la diminution du débit dans les limites indiquées maintient l'auto-thermicité de la combustion jusqu'à la fin de la réaction.

Par ailleurs, les Inventeurs ont pu constater qu'en
35 augmentant le volume du réacteur, on obtient une augmentation de la réactivité ; ils ont en outre constaté que la durée de l'auto-thermicité augmente en fonction de la masse de la charge de déchets de polymères à traiter, ce qui a pour conséquence de rendre particulièrement intéressante la mise en oeuvre du

procédé dans un appareillage permettant de réaliser la combustion "froide" en continu, par introduction en continu de la masse fondue de déchets de polymères à traiter.

Parmi les déchets de polymères susceptibles d'être traités par le procédé objet de la présente invention, l'on mentionnera, à titre d'exemples non limitatifs, le polypropylène, le polyéthylène, des mélanges de ces polymères ou des mélanges de l'un ou l'autre de ces polymères, ou des deux, avec du polystyrène et/ou avec une faible proportion de polychlorure de vinyle (jusqu'à 5 %).

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

La présente invention vise plus particulièrement le procédé de valorisation de déchets de polymères organiques par combustion de basse température et les appareils pour la mise en oeuvre de ce procédé, conformes aux dispositions qui font l'objet de la présente invention, ainsi que les moyens propres à leur mise en oeuvre et à leur réalisation.

L'invention sera décrite de façon plus détaillée dans le complément de description qui va suivre, qui se réfère au dessin dans lequel :

- la figure 1 est une coupe verticale schématique d'un appareil conforme à la présente invention, et
- la figure 2 est une coupe verticale schématique d'un autre appareil conforme à la présente invention.

Il doit être bien entendu toutefois que le dessin annexé, de même que l'exemple de mise en oeuvre qui va suivre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention et qu'ils n'en constituent en aucune manière une limitation.

L'appareil selon la figure 1 comprend un four électrique 1, de forme générale tubulaire et d'axe légèrement incliné (environ 10°C) ; ce four 1 est chauffé, depuis le secteur, par un régulateur 3 commandé par une sonde 5, avec contrôle par un ampèremètre 7 ; dans le four 1, un réacteur tubulaire 9 contient un porte-échantillon portant une nacelle 11 qui reçoit les déchets à traiter, et un thermocouple 13 allant à un enregistreur 15 ; l'air et l'oxygène arrivent par une entrée 17 ; la sortie 19 va à un piège 21 énergiquement refroidi.

La charge de la nacelle 11 est d'environ 1 à 2 grammes.

Dans l'exemple représenté, le réacteur 9 est un tube en Pyrex, avec deux extrémités coniques, dont l'extrémité 40 permet une meilleure homogénéisation des gaz à l'entrée et dont l'extrémité 41 permet une évacuation plus rapide des produits de la combustion froide à la sortie. La nacelle 11 qui, dans l'exemple représenté à la figure 1, est en Pyrex, est munie d'un manche 23, et le thermocouple 13 est placé dans la flamme froide. Le piège 21 comprend un réceptacle 25, plongé dans de l'éthanol refroidi à -100°C par de l'azote liquide, contenu dans un vase Dewar 27, avec un tube 29 contenant de la laine de verre pour stopper l'aérosol.

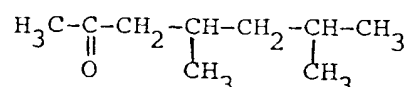
Dans un tel appareil et dans les conditions paramétriques du procédé, la réaction est autothermique, sauf, bien entendu, la période d'initiation, en diminuant le débit du mélange air-oxygène jusqu'au minimum compatible avec la combustion "froide" (dans l'exemple représenté, ledit débit minimal est d'environ 28 l/h), et en opérant à la température optimale de 320°C .

L'appareil selon la figure 2 comprend un réacteur 31, de forme générale tubulaire et d'axe légèrement incliné (moins de 10°C), avec une arrivée 33 du mélange air-oxygène au point bas du réacteur 31, avec une arrivée 35 des déchets fondus, à la partie supérieure et à proximité du point haut du réacteur 31, avec une sortie 37, à la base de l'extrémité haute du réacteur 31, qui aboutit à un piège 21 analogue à celui déjà décrit, de même que le régulateur de température, et avec un thermocouple 39.

Dans l'exemple représenté à la figure 2, le polymère est fondu dans une réserve auxiliaire 41 ; il coule vers le bas du réacteur, où il peut être repris et recyclé si nécessaire, tandis qu'un courant préchauffé de comburant air + oxygène remonte le réacteur à contre-courant en entraînant avec lui les produits de la réaction qui aboutissent dans le piège 21.

Les produits condensés dans le piège 21, obtenus par combustion "froide" du polypropylène ont été analysés et les Inventeurs ont constaté l'effet inattendu et surprenant d'une nette orientation des produits formés dans la flamme froide vers les cétones saturées ou éthyléniques en C_3 à C_{15} environ, et plus particulièrement vers les méthylcétones, la cétone obtenue en

quantité plus importante étant celle en C₉, la 4,6-diméthyl-2 heptanone :



- 5 Les Inventeurs ont obtenu, pour les méthylcétones :
- un rapport massique par rapport au poids de macromolécule : 26 à 28 %
 - une concentration massique dans la phase organique obtenue : 35 à 40 %.

10 Ces valeurs importantes sont tout-à-fait inhabituelles dans les processus de combustion "froide" non catalytique précédemment testés et doivent être rapportées aux conditions spécifiques du procédé et de l'appareillage conforme à la présente invention.

15 De plus l'analyse a révélé l'absence quasi-totale d'hydrocarbures.

Des résultats aussi satisfaisants ont été obtenus en soumettant à un processus de combustion "froide" conforme aux dispositions de l'invention, du polyéthylène, des mélanges de 20 polypropylène et de polyéthylène, des mélanges de polypropylène et de polystyrène en toutes proportions ou des mélanges de polypropylène contenant une faible proportion de PCV (inférieure à 5 %).

Il résulte de la description qui précède que, quels que 25 soient les modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application adoptés, l'on obtient un procédé de valorisation de déchets de polymères organiques par combustion de basse température et des appareils pour la mise en oeuvre de ce procédé, qui présentent des avantages importants dont les plus marquants ont été 30 énoncés dans ce qui précède, ainsi que d'autres avantages qui apparaîtront lors de leur mise en oeuvre et de l'utilisation qui en sera faite.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre, de 35 réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée de la présente invention, par exemple une variante appliquant le procédé selon 40 l'invention à l'aide d'une colonne à plateaux.

REVENDECATIONS

1°. Procédé de valorisation de déchets de polymères organiques par combustion de basse température, caractérisé en ce que des déchets de polymères organiques, et en particulier des
5 déchets de polymères comportant des ramifications aliphatiques, sont soumis à un processus de combustion "froide" (dite "combustion de basse température") initiée à une température comprise entre 280 et 330°C, qui est maintenue tout au long dudit processus par auto-thermicité, lequel processus est mis en
10 oeuvre dans un milieu oxydant constitué de préférence par de l'air suroxygéné, ledit milieu oxydant étant introduit dans le réacteur suivant un débit minimum compatible avec le processus de combustion "froide" et les produits issus de la combustion "froide" étant récupérés rapidement à leur sortie du
15 réacteur.

2°. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un milieu oxydant dans lequel la pression partielle de l'oxygène est comprise entre 200 et 260 Torr.

3°. Procédé selon l'une quelconque des Revendications
20 1 ou 2, caractérisé en ce que le milieu oxydant est introduit dans le réacteur suivant un débit minimum de 20 l/h/g de macromolécule traitée.

4°. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les produits résultant de la
25 combustion "froide" sont récupérés par piégeage brutal dans un milieu réfrigérant dont la température est comprise entre la température ordinaire et -120°C environ.

5°. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'aérosol résultant de la combustion
30 "froide" est retenu par des moyens de filtration appropriés.

6°. Procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les déchets de polymères soumis au processus de combustion "froide" sont choisis parmi le
polypropylène, le polyéthylène, des mélanges de ces polymères ou
35 des mélanges de l'un ou l'autre de ces polymères, ou des deux, avec du polystyrène et/ou une faible proportion, inférieure ou égale à 5 %, de polychlorure de vinyle.

7°. Appareil pour la valorisation de déchets de polymères organiques, en particulier de déchets de polymères comportant des
40 ramifications aliphatiques, caractérisé en ce qu'il comprend un

réacteur disposé dans un plan incliné par rapport à l'horizontale, associé à un dispositif de fusion du polymère à traiter, à un dispositif d'introduction en continu du milieu oxydant suroxygéné, à un dispositif de régulation de la température dans le réacteur et à des moyens de récupération des produits utiles résultant de la combustion "froide".

8°. Appareil selon la Revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend, en combinaison : un four, de forme générale sensiblement cylindrique et d'axe légèrement incliné - de préférence suivant un angle de l'ordre de 10° - par rapport à l'horizontale, dans lequel est monté coaxialement un réacteur de forme sensiblement tubulaire ; des moyens de chauffage électrique du four alimentés par l'intermédiaire d'un dispositif de régulation de la température dans le réacteur ; des moyens d'introduction en continu du milieu oxydant suroxygéné dans le réacteur, à l'extrémité haute de ce dernier ; une nacelle ou analogue destinée à recevoir la charge des déchets de polymères à traiter ; des moyens d'évacuation rapide des produits de la combustion "froide" ; un dispositif de piégeage, énergiquement refroidi, des produits utiles résultant de la combustion "froide", ainsi que des appareils de contrôle de l'alimentation du four en électricité et de la température du réacteur.

9°. Appareil selon la Revendication 8, caractérisé en ce que les moyens d'introduction du milieu oxydant suroxygéné sont associés à des moyens d'homogénéisation du mélange air-oxygène ou azote-oxygène.

10°. Appareil selon la Revendication 9, caractérisé en ce que les moyens d'homogénéisation du milieu oxydant suroxygéné, sont constitués par la forme conique conférée à l'extrémité haute du réacteur.

11°. Appareil selon la Revendication 8, caractérisé en ce que les moyens d'évacuation rapide des produits résultant de la combustion "froide" sont constitués par la forme conique conférée à l'extrémité basse du réacteur.

12°. Appareil selon la Revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend, en combinaison : un réacteur de forme générale sensiblement tubulaire légèrement incliné - de préférence d'un angle de l'ordre de 10° - par rapport à l'horizontale ; des moyens d'introduction en continu des déchets de

- polymères à traiter, à l'état fondu, en provenance d'un réceptacle approprié relié à la partie haute du réacteur, des moyens d'introduction en continu, à contre-courant du courant de déchets fondus, du milieu oxydant suroxygéné, préchauffé, situés à l'extrémité basse du réacteur ; un dispositif de régulation de la température dans le réacteur ; un dispositif de piégeage, énergiquement refroidi, des produits utiles résultant de la combustion "froide", associé à des moyens d'évacuation desdits produits hors du réacteur, disposés à la base de l'extrémité haute dudit réacteur ; des moyens de récupération - et éventuellement de recyclage - des déchets de polymères à l'état fondu éventuellement non réagis, et des appareils de contrôle de la température dans le réacteur.

- 13°. Application du procédé selon l'une quelconque des Revendications 1 à 6, à l'obtention d'une fraction prédominante riche en cétones en C_3 à C_{15} , avec une orientation vers les cétones en C_7 à C_{10} , et en particulier vers les cétones en C_7 à C_{10} comportant des ramifications aliphatiques.

Fig. 1

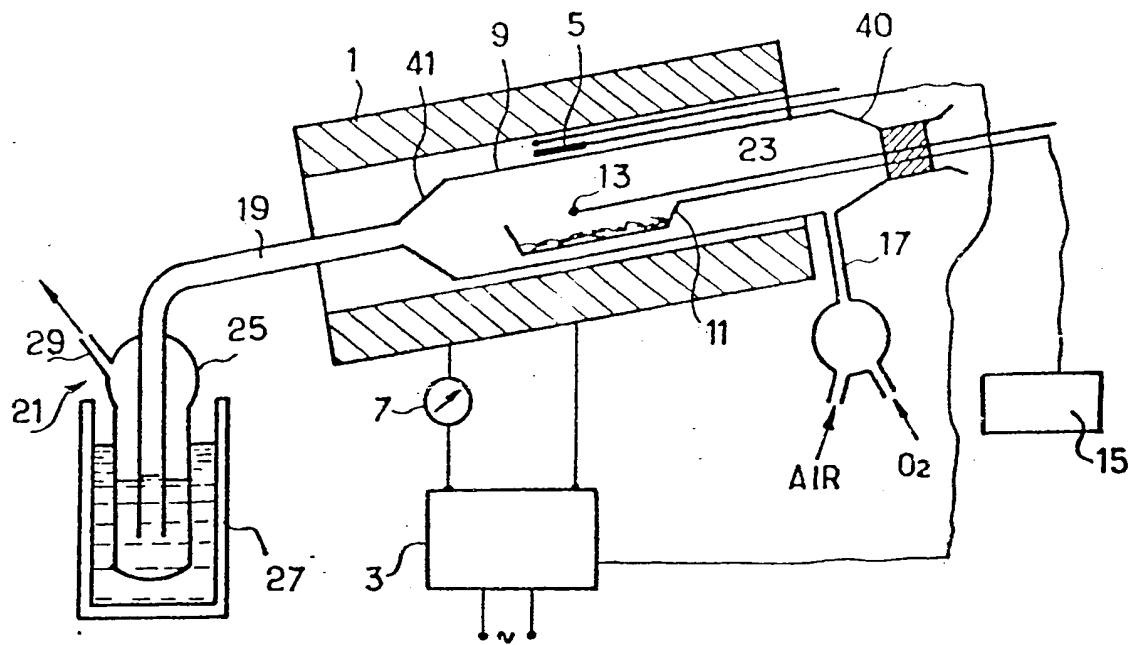


Fig. 2

